

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022808 A1

(51) 国際特許分類: C22C 38/00, 38/18, 38/48

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010908

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-257229 2002 年 9 月 3 日 (03.09.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E
スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)[JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目
2 番 3 号 Tokyo (JP).

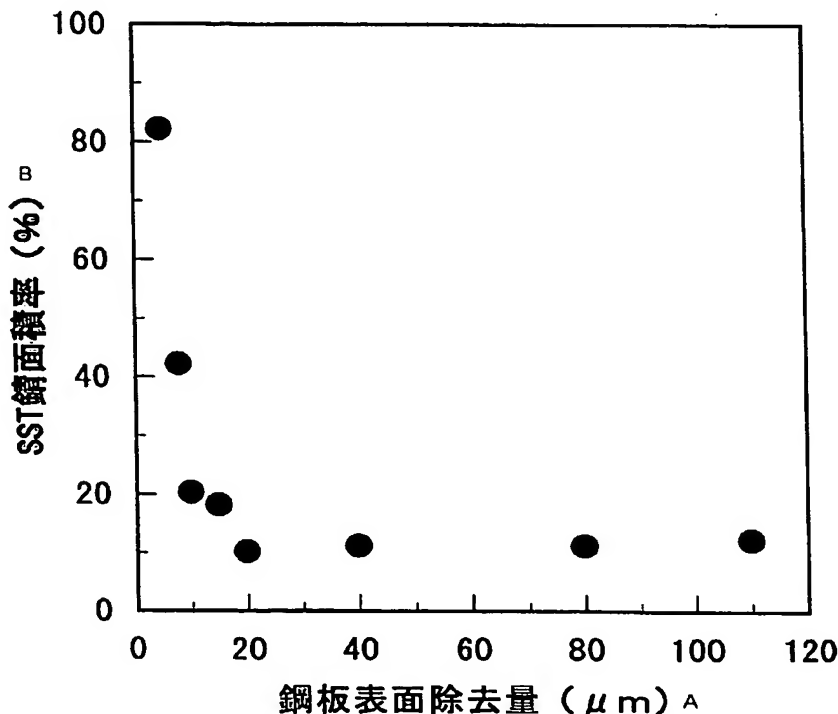
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇城 工
(UJIRO, Takumi) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区
内幸町二丁目 2 番 3 号 JFEスチール株式会社 知的財
産部内 Tokyo (JP). 太田 裕樹 (OTA, Hiroki) [JP/JP]; 〒
100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE
スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 古君 修
(FURUKIMI, Osamu) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代
田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 JFEスチール株式会社 知
的財産部内 Tokyo (JP). 塩川 隆 (SHIOKAWA, Takashi)
[JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町二丁目
2 番 3 号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo
(JP).

[続葉有]

(54) Title: Cr STEEL FOR STRUCTURAL USE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 構造用 Cr 鋼およびその製造方法

A...AMOUNT REMOVED FROM SURFACE OF STEEL PLATE (μm)
B...SST RUST AREA PERCENTAGE (%)

(57) Abstract: A Cr steel for structural use, characterized in that it has a chemical composition: C: 0.002 to 0.02 %, N: 0.002 to 0.02 %, Si: 0.05 to 1.0 %, Mn: 0.05 to 1.0 %, P: 0.04 % or less, S: 0.02 % or less, Al: 0.001 to 0.1 %, Cr: 6.0 to 10.0 %, preferably Cu: 0.1 to 1.0 %, preferably one or more selected from Ni: 0.1 to 1.0 % and Mo: 0.1 to 1.0 %, preferably one or more selected from Nb: 0.005 to 0.10 % and V: 0.005 to 0.20 %, and the balance: Fe and inevitable impurities, and in that the surface of a steel plate has a Cr concentration of (that at an inner portion of the plate - 1 %) or more; and a method for producing the Cr steel. The Cr steel for structural use is excellent in toughness at a low temperature and impact resistance, can be produced at a cost lower than that for a stainless steel, and also exhibits satisfactory corrosion resistance.

[続葉有]



(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒100-0011
東京都千代田区 内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 低温靱性と耐衝撃性に優れ、ステンレス鋼よりも安価で、耐食性も十分である構造用Cr鋼を提供する。具体的には、C: 0.002~0.02%、N: 0.002~0.02%、Si: 0.05~1.0%、Mn: 0.05~1.0%、P: 0.04%以下、S: 0.02%以下、Al: 0.001~0.1%、Cr: 6.0~10.0%を含有し、さらに、Cu: 0.1~1.0%を含有し、あるいはさらに、Ni: 0.1~1.0%、Mo: 0.1~1.0%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、また、あるいはさらに、Nb: 0.005~0.10%、V: 0.005~0.20%のうちから選ばれた1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、かつ鋼板表面のCr濃度が、鋼板内部のCrの濃度-1%以上であることを特徴とする構造用Cr鋼およびその製造方法である。

明細書

構造用 C r 鋼およびその製造方法

技術分野

本発明は、構造用 C r 鋼、特に、冷凍コンテナ用 C r 鋼で、低温靱性と衝撃特性に優れ、かつオーステナイト系ステンレス鋼よりも安価で耐食性も十分である構造用 C r 鋼に関する。

背景技術

近年、人々の食生活の向上と共に、冷凍コンテナの需要が急増している。冷凍コンテナは主に食料品を遠距離輸送するため、その構成部材として使用する鋼材には、耐食性と共に、低温靱性がよいこと、衝撃を受けた時に穴が開き難く断熱性能の低下が生じないことが求められる。冷凍コンテナに使用される部材には大別して、骨材、外張材、内張材がある。内張材は冷延焼鈍板で、塗装されずに用いられる場合がほとんどであり、しかも高い低温靱性が望まれることから、鋼材としてはオーステナイト系ステンレス鋼である JIS (Japanese Industrial Standard、以下 JIS と略す) G 4305 で規定された SUS 304 が用いられる場合が多い。この SUS 304 は低温靱性に優れ、また、伸びが大きく、降伏比 (降伏応力 / 引張強度) が小さく、さらに加工硬化指数が大きいため、衝撃時に穴が開き難い、衝撃特性に優れたステンレス鋼である。しかし、高価である点が大きな欠点である。これに対し骨材や外張材用途の鋼材は塗装を前提としている。外張材としては冷延焼鈍板が使用されており、高級な冷凍コンテナには、オーステナイト系ステンレス鋼である SUS 304 が使用されているが、コスト

が高いため JIS G 4305 で規定された SUS410L や SUS410S と
いった約 11% の Cr を含有するフェライト系やマルテンサイト系のステン
レス鋼も使用されている。骨材は熱延焼鈍板が用いられ、C や N を低減した 11%
Cr マルテンサイト系ステンレス鋼が多く使用されている。

コンテナ材に用いられる 11% Cr 鋼としては、例えば特公昭 51-1346
3 号公報には、Cr : 10~18 wt%、Ni : 0.1~3.4%、Si : 1.
0 wt% 以下および Mn : 4.0 wt% 以下を含有し、さらに C : 0.03 wt%
以下、N : 0.02 wt% 以下に低減して、溶接熱影響部にマッシュマルテンサ
イト組織を生成させることによって、溶接熱影響部の延性と靱性の性能を向上さ
せた溶接構造用マルテンサイト系ステンレス鋼が開示されている。また、特公昭
57-28738 号公報には、Cr : 10~13.5 wt%、Si : 0.5 wt%
以下および Mn : 1.0~3.5 wt% を含有し、C : 0.02 wt% 以下、N :
0.02 wt% 以下に低減した上で、さらに Ni を 0.1 wt% 未満に制限する
ことによって、溶接前後における予熱、後熱を不要とした溶接部の靱性および加
工性に優れる構造用マルテンサイト系ステンレス鋼が開示されている。この鋼は、
溶接学会誌、vol.57(1988), No.6、P. 432 に開示されているように、海上コ
ンテナのフレーム材をはじめ種々の構造用部材として適用されている。このよ
うな 11% Cr ステンレス鋼は、比較的安価であり、コンテナの骨材あるいは外
張材用の鋼材として多く使用されている。オーステナイト系ステンレス鋼である
SUS304 に比べて低温靱性と、耐衝撃性に劣るという欠点の克服や、C-r 量
の低減や熱延板の焼鈍省略等により、さらなるコストダウンを可能にする技術の
開発に対する期待は大きい。

このような課題に対し特開平 11-302795 号公報には、Cr : 8~1
6%、Si : 0.05~1.5%、Mn : 0.05~1.5% を含有し、さらに

C: 0.005~0.1%、N: 0.05%以下、(C+N): 0.1%以下とし、かつ溶接熱影響部に体積率で50%以上のマルテンサイトが形成するよう成分調整した、建築構造用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。しかしながら、特開平11-302795号公報に開示された鋼は、冷凍コンテナに使用するために十分な低温靱性が得られていないほか、熱延まま、あるいはさらに熱処理、酸洗を行った状態での使用を前提としており、塗装を行った後の耐食性に対する考慮は施されていない。

また特開平11-302737号公報には、Cr: 8~16%、Si: 0.05~1.5%、Mn: 0.05~1.5%およびNi: 0.05~1%を含有し、さらにC: 0.005~0.1%、N: 0.05以下、(C+N): 0.1以下とした鋼を1100~1250℃に加熱し、800℃以上で熱延を終了し、700℃以下で巻取り、その後の冷却速度を5℃/分以下とすることにより、熱延板の焼鈍を省略する技術が開示されているが、この技術も、熱延まま、あるいはさらに熱処理、酸洗を行った状態での使用を前提としており、塗装を行った後の耐食性に対する考慮は施されていない。

また、特願2003-141462号（対応欧州特許の出願番号03015110.4、出願日：2003年7月3日）は、本願発明者らが、開発した技術であるが、Cr: 8mass%以上、10mass%以下、Si: 0.01~1.0mass%、Mn: 0.01~0.30mass%、Cu: 0.01~1.0mass%、Ni: 0.01~1.0mass%、およびV: 0.01~0.20mass%を含有する鋼を1100~1280℃に加熱し、930℃超の温度で熱間圧延を終了し、810℃超の温度で巻取ったのち、800~400℃の冷却速度を2℃/分以下とすることにより、熱延板焼鈍を省略可能にした構造用鋼板が提案されている。しかしながら、特願2003-141462号による鋼

材は、熱延後、酸洗したままの状態で塗装を施すことなく使用されることを前提とした技術であるうえ、本発明で重要となる酸洗量制御による表面性状の改善とそれに伴う塗装後の耐食性改善に関する知見は、得られていなかった。

上記従来技術の現状に鑑み、本発明は、低温靱性と耐衝撃性に優れ、かつオーステナイト系ステンレス鋼よりも安価で、耐食性も十分である構造用C r 鋼、特に、冷凍コンテナ用C r 鋼を提供することを目的とする。

冷凍コンテナ用鋼材は、ほとんどの場合、耐食性の向上や特に意匠性の観点から表面に種々の塗装を施される。このため、塗装後の耐食性が重要となり、本発明者らの調査研究の結果、塗装後クロスカットを入れた試験片の塩水噴霧試験において1000時間顕著な流れ錆が生じない耐食性が必要である。

発明の開示

本発明者らは、前期課題を解決すべく、C r 鋼をベースとして前記諸特性に及ばず添加元素の影響を数多く調査し、その結果、C r 量を6.0～10.0%とし、C、N量を0.02%以下とすることにより、構造用C r 鋼、特に、冷凍コンテナ用鋼として必要な耐食性と靱性・耐衝撃性とを両立させることができ、オーステナイト系ステンレス鋼よりも安価に製造でき、しかも熱延板焼鈍を省略できて、より一層安価に製造しうることを見出した。さらに、塗装後の耐食性を改善する手段として、熱延板の脱スケールに伴う鋼板表面の除去量を制御し、脱スケール後の鋼板表面の性状と耐食性を両立させることが重要であるとの知見を得た。かかる知見に基づいて、以下の要旨構成になる本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、mass%で、C:0.002～0.02%、N:0.002～0.02%、Si:0.05～1.0%、Mn:0.05～1.0%、P:0.04%以下、S:0.02%以下、Al:0.001～0.1%、

Cr : 6.0 ~ 10.0 %を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、鋼板表面のCr濃度が、鋼板内部のCr濃度-1 %以上である構造用Cr鋼である。

また、本発明は、上記発明鋼において、さらに、mass %で、Cu:0.1~1.0 %を含有する構造用Cr鋼である。

また、本発明は、上記発明鋼において、さらに、mass %で、Ni : 0.1 ~ 1.0 %、Mo : 0.1 ~ 1.0 %のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する構造用Cr鋼である。

また、本発明は、上記発明鋼において、さらに mass%で、Nb : 0.005 ~ 0.10 %、V : 0.005 ~ 0.20 %のうちから選ばれた1種または2種を含有する構造用Cr鋼である。

また、本発明は、 mass %で、C : 0.002 ~ 0.02 %、N : 0.002 ~ 0.02 %、Si : 0.05 ~ 1.0 %、Mn : 0.05 ~ 1.0 %、P : 0.04 %以下、S : 0.02 %以下、Al : 0.001 ~ 0.1 %、Cr : 6.0 ~ 10.0 %を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる鋼素材を、再加熱後熱間圧延により鋼帯とし、次いで脱スケール処理を行う熱延鋼板の製造工程において、脱スケール処理により鋼板表面を10 ~ 200 μ m除去することを特徴とする構造用Cr鋼熱延鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼板の製造方法において、前記脱スケール処理を行った後、次いで冷間圧延、冷延板焼鈍、酸洗する構造用Cr鋼冷延鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼板の製造方法において、前記鋼素材がさらに、Cu : 0.1 ~ 1.0 %を含有する構造用Cr鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼板の製造方法において、前記鋼素材がさらに、N i : 0.1 ~ 1.0 %、M o : 0.1 ~ 1.0 %のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する構造用C r 鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼板の製造方法において、前記鋼素材がさらに、N b : 0.005 ~ 0.10 %、V : 0.005 ~ 0.20 %のうちから選ばれた1種または2種を含有する構造用C r 鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼が、冷凍コンテナ用である構造用C r 鋼である。

また、本発明は、上記発明鋼板の製造方法において、上記構造用C r 鋼板が、冷凍コンテナ骨材用である構造用C r 鋼熱延鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼板の製造方法において、上記構造用C r 鋼板が、冷凍コンテナ外張材用である構造用C r 鋼冷延鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼を用い、あるいは、上記発明方法により製造されたC r 鋼板を用い、成形および溶接により加工し、さらにその鋼板表面に乾燥膜厚が、10 μ m以上の塗膜を有した冷凍コンテナである。

また、本発明は、上記発明鋼が、土木・建築構造用である構造用C r 鋼である。

また、本発明は、上記発明鋼が、土木・建築構造用である構造用C r 鋼熱延鋼板の製造方法である。

また、本発明は、上記発明鋼が、土木・建築構造用である構造用C r 鋼冷延鋼板の製造方法である。

図面の簡単な説明

図1：鋼板表面の除去量と SST (S a l t S p r a y T e s t i n g) 錆面積率の関係を表す図である。

図2A：鋼板表面の除去量8 μ mの鋼板表面の走査電子顕微鏡写真である。

図 2B：鋼板表面の除去量 $40\text{ }\mu\text{m}$ の鋼板表面の走査電子顕微鏡写真である。

図 3A：鋼板表面の除去量 $8\text{ }\mu\text{m}$ のグロー放電分光分析による鋼板表面から板厚方向の Fe と Cr の濃度プロファイルを示す図である。

図 3A：鋼板表面の除去量 $40\text{ }\mu\text{m}$ のグロー放電分光分析による鋼板表面から板厚方向の Fe と Cr の濃度プロファイルを示す図である。

図 4：スケール/鋼板界面を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について具体的に説明する。

まず、本発明において、合金の成分組成を上記範囲に限定した理由について説明する。なお、成分含有量の単位は $\text{mass}\%$ であり、以後、 $\%$ と略記する。

(1) C： $0.002\sim0.02\%$

C は、塗装後の耐食性を向上させるためには低いほど好ましい。これは、炭窒化物の析出に伴う脱クロム層の生成が抑制されることによる。しかし、 0.002% 未満では強度が不足するが、 0.02% 超では靱性・延性が不足して耐衝撃性が低下する。本発明鋼では、C を 0.02% 以下と低減することが重要である。また、C 量を 0.02% 以下とすることにより、熱延板焼鈍の省略も可能となった。従って、C 含有量は $0.002\sim0.02\%$ とした。C 含有量の好ましい範囲は、 $0.003\sim0.013\%$ であり、より好ましくは、 $0.003\sim0.008\%$ 、さらに好ましくは、 $0.003\sim0.005\%$ の範囲が、塗装後の耐食性改善の点から好ましい。

(2) N： $0.002\sim0.02\%$

N も C と同じく塗装後の耐食性を向上させるためには低いほど好ましい。しかし、 0.002% 未満では強度が不足するが、 0.02% 超では靱性・延性が不

足して耐衝撃性が低下する。本発明鋼では、Nも0.02%以下と低減することが重要である。また、N量を0.02%以下とすることにより、熱延板焼鈍省略も可能となった。従って、N含有量は0.002~0.02%とした。N含有量は、0.0030~0.0060%であることが塗装後の耐食性改善の点から好ましい。

(3) Si : 0.05~1.0%

Siは、脱酸剤として有用な元素であるが、その含有量は、0.05%未満では十分な脱酸効果が得られないため、0.05%以上にする必要がある。しかし、Si含有量が1.0%超になると靱性・延性が不足して耐衝撃性が低下する。従って、Si含有量は0.05~1.0%とした。低温靱性改善の点から好ましい添加量の範囲は0.1~0.5%である。

(4) Mn : 0.05~1.0%

MnもSiと同じく脱酸剤として有用な元素であるが、その含有量は、0.05%未満では十分な脱酸効果が得られないため、0.05%以上にする必要がある。しかし、Mn含有量が1.0%超になるとMnS介在物が増加して耐食性が低下する。従ってMn含有量は0.05~1.0%とした。塗装後の耐食性改善の点から好ましい含有量の範囲は、0.10~0.30%である。

(5) P : 0.04%以下

Pは、靱性・延性等の機械的性質を劣化させるばかりでなく、耐食性に対しても有害な元素であり、特にP含有量が0.04%を超えるとその影響が顕著になることから、P含有量を0.04%以下に規制するものとした。特に、塗装後に高い耐食性が必要な場合には、P含有量を0.02%以下にすることが望ましい。

(6) S : 0.02%以下

Sは、Mnと結合してMnSを形成し、初期発錆起点となる。また、Sは、結

晶粒界に偏析して粒界脆性を促進する有害元素でもあるので、極力低減することが好ましい。特にS含有量が0.02%を超えるとその悪影響が顕著になるので、S含有量は0.02%以下に規制するものとした。特に、塗装後に高い耐食性が必要な場合には、S含有量を0.006%以下にすることが望ましい。

(7) Al : 0.001~0.1%

Alは、脱酸剤として有用な元素であり、また、酸化物を球状化して、曲げ加工時の延性を改善する効果があるが、その含有量は、0.001%未満では十分な前記効果が得られないため、0.001%以上にする必要がある。しかし、Al含有量が0.1%超になると介在物が多くなり耐食性が低下する。従って、Al含有量は0.001~0.1%とした。なお、Alを多く含有すると、介在物が多くなって機械的性質の劣化を招く恐れがあるため、Al含有量の上限は、0.05%とすることが熱延板の加工性の観点から好ましい。

(8) Cr : 6.0~10.0%

Crは、本発明が対象とする冷凍コンテナ材として必要な耐食性を確保するために不可欠な元素である。冷凍コンテナ材は外装が塗装されて使用されるため、SUS304程の耐食性は要求されないが、それでも、6.0%未満では耐食性を確保できなくなる。しかし、Cr量が10.0%超になると、靱性・延性が不足して耐衝撃性が低下する。本発明においては、冷凍コンテナ材として必要な耐食性と靱性・耐衝撃性がCr含有量6.0~10.0%において両立することを見出したことが重要な知見である。また、Cr量を10.0%以下とすることにより、熱延板焼鈍を省略することも可能となった。なお、熱延板焼鈍を省略時に、十分な低温靱性を具備させるために、添加量は6.0~9.5%の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は、6.0~9.0%である。

以上が本発明の基本化学成分であるが、さらに耐食性を向上させるために以下

の元素を添加してもよい。

(9) Cu : 0.1 ~ 1.0 %

Cuは、腐食速度を低減して耐食性を向上させるのに有用な元素であり、隙間腐食の抑制に対しても有効に働く。本発明で問題となる塗装後の耐食性では、塗装が一部剥離した部分での隙間構造での腐食が問題となるため、塗装後に高い耐食性が必要な場合には、Cuを添加することが好ましい。しかし、0.1 %未満の含有量ではその効果に乏しく、一方、その含有量が1.0 %超になると延性および耐衝撃性が低下する傾向があり、また熱間圧延での熱間割れが起きやすくなる。そのため、Cu含有量は0.1 ~ 1.0 %にすることが好ましい。なお、熱間割れ防止と加工性の観点から添加量の上限は0.7 %とするのが好ましい。

(10) Ni : 0.1 ~ 1.0 %

Niも腐食速度を低減して耐食性を向上させる。さらに、靱性を向上することにも有効な成分である。しかし、0.1 %未満の含有量ではそれらの効果に乏しく、一方、Niは、非常に高価な元素であり、その含有量を1.0 %超とするとコストアップとなるため、Ni含有量は0.1 ~ 1.0 %にすることが好ましい。なお、素材の硬質化やコストの上昇を招かない範囲として、含有量の上限は0.5 %とするのが好ましい。

(11) Mo : 1.0 %以下

Moは、腐食の発生および腐食速度を低減して耐食性を向上させる。しかし、0.1 %未満の含有量ではその効果に乏しく、一方、Niと同じく非常に高価な元素であり、その含有量を1.0 %超とするとコストアップとなり、さらに延性も低下するため、Mo含有量は0.1 ~ 1.0 %にすることが好ましい。なお、耐食性と強度・加工性のバランスという観点からは、0.1 ~ 0.5 %の範囲が好適である。

(12) Nb : 0.005 ~ 0.10%

Nbは、熱間圧延中にNb炭窒化物として析出し、結晶粒の成長を抑制する働きを持ち、熱延後の鋼板の結晶粒を大幅に微細化する効果を持つ。特に低温での靱性を必要とする場合にはNbの添加が有効である。しかし、添加量が0.005%に満たないとその効果に乏しく、一方0.10%を超えて添加すると、溶接部靱性が低下するため、添加量は0.005~0.10%とした。溶接部靱性の点から、より好ましい添加量の上限は0.06%である。

(13) V : 0.005 ~ 0.20%

Vは、Nbと同様、熱間圧延中にV炭窒化物あるいは V_4C_3 といった形で析出し、熱延後の鋼板の結晶粒を微細化する効果を持ち、鋼板の低温靱性の改善に有効であるが、添加量が0.005%に満たないとその効果に乏しく、一方、0.20%を超えて添加すると、かえって溶接部や母材靱性低下の原因となる。このため添加量は0.005~0.20%とした。母材靱性を改善する点から、より好ましい添加量の上限は0.15%である。

以上、述べた各成分のほかは、Feおよび不可避免的不純物である。

(14) 鋼板のミクロ組織

次に鋼板のミクロ組織について述べる。本願の技術により製造した鋼は、実質的にフェライト単相組織となる。熱延巻取り後冷却を行った状態では、一部ベイナイトを含む場合もあるが、冷延焼鈍後の鋼板では実質的にフェライト単相組織となる。本願発明鋼では、熱延後や冷延焼鈍後のような加工を行う前の状態では、硬質なマルテンサイトが生成しないよう成分設計されている。一方、溶接部では低C量および、低N量のマルテンサイト組織が主体となるよう成分を調整しており、溶接による組立てを行った後にも十分な低温靱性が得られるという優れた特徴を有する。

(15) 鋼板の製造方法

次に、本発明鋼は、次のような製造工程で製造される。まず、転炉または電気炉等の溶製炉にて溶製後、VOD法、AOD法、RH法等の精練方法で本発明の成分組成に調整した溶鋼を、連続 casting 法あるいは造塊一分塊圧延法でスラブとする。次いで、このスラブを加熱し、熱間圧延工程により熱延鋼板とする。また、 casting 後のスラブが室温に冷却される前に加熱炉に装入したり、 casting 後のスラブを直接熱間圧延することも可能である。スラブ再加熱を行う場合の熱延でのスラブ再加熱温度は、特に規定されるものではないが、熱延板の焼鈍工程を省略するためには、巻取り温度を高くする必要があるため、スラブ再加熱温度は1050℃以上とするのが好ましい。一方、再加熱温度が1250℃を超えると、加熱中のスラブ表面の酸化による損失が多くなるばかりでなく、スラブの垂れが起きる問題が生じる。さらに、鋼の組成によっては、一部が δ フェライト相に変態して熱間での加工性が損なわれる場合がある。熱間粗圧延での圧下条件および温度条件は特に限定されるものではないが、圧下率が30%以上である圧延を少なくとも1パス以上行うことが望ましい。この強圧下圧延によって鋼板の結晶粒が微細化し、母材の低温靱性が改善される。熱延での仕上げ温度は、900℃以上、好ましくは930℃超とするのが、コイル巻取り後の軟質化促進という観点から好ましい。熱延での仕上げ温度を900℃以上とすることにより、 $\alpha + \gamma$ の2相域での圧延による加工フェライトの導入を防止でき、また巻取り温度を高く保てるため、巻取り後の冷却中に硬質なマルテンサイト相が生成するのを抑えることができる。熱延での巻取り温度は、800℃以上、好ましくは810℃超とするのが、巻取り後の軟質化の観点から好ましい。熱間圧延終了後、強度調整が必要な場合などは、必要に応じて熱延板焼鈍を施してもよい。熱延板の焼鈍を行う場合の温度は600℃以上のパッチ焼鈍あるいは連続焼鈍を行うことができる。パッチ焼

鈍の場合の焼鈍時間は1 h以上とするのが好ましい。その後、ショットブラストや酸洗等によりスケールおよび鋼板表面を除去する。熱延後、熱延焼鈍後、あるいは脱スケール後の鋼板に、形状矯正の目的で調質圧延による圧下を施してもよい。

(16) 脱スケール工程での鋼板表面の除去量

この脱スケール工程での除去量は、本発明の主眼である塗装後の耐食性を左右する重要な事項である。ここで、本発明における鋼板表面の除去量1とは、図4の模式図を示すように、いわゆるスケール／鋼板界面2からの板厚方向の厚さであり、内部酸化層3および脱クロム層4を含めた厚さである。熱延後あるいは熱延焼鈍後の鋼板表面上にはFeおよびCrの酸化物を主体としたスケール層5が生成しており、外層にはFeを主体としたスピネル相 (spinel structure phase)、内層にはFeおよびCrを主体としたスピネル相が形成される。熱延巻取り後など、鋼板が高温に長時間さらされると、鋼板側に近いスケール層5が成長するのに伴いCrが優先的に酸化され、鋼板内部からのCrの拡散による供給が間に合わなくなることにより、スケール直下の鋼板側に脱クロム層4が形成されることが知られている。脱スケールを行った後の鋼板表面に脱クロム層4が残っていると、耐食性が著しく低下するため、脱スケール工程では、鋼板表面の脱クロム層4を完全に除去することが重要である。11%以上Crを含むいわゆるステンレス鋼では、上述のスピネル層のさらに内側に Cr_2O_3 を主体とした緻密な層が連続的に形成されるため、外部から鋼板に向かった酸素の進入が抑制される。このため、脱クロム層4の厚さはスケール／鋼板界面からせいぜい $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。しかしながら、本発明のようにCr含有量が10%以下と低い場合、 Cr_2O_3 層が連続的には形成されないため、外部からの酸素の進入が著しく、図4に示すような、いわゆる内部酸化層3が形成さ

れる。内部酸化層 3 は、Cr や Si といった酸素との親和力が大きな元素が優先的に酸化されることにより起こり、鋼板の断面組織を観察した際に、鋼板の結晶粒界での優先酸化 6 や粒内での酸化物形成 7 といった形で確認することができる。本発明では、スケール／鋼板界面 2 の内側に形成された内部酸化層 3、ならびにこれに付随して形成される脱クロム層 4 を含めた部分を、脱スケール処理により除去することが重要であり、これにより塗装後の耐食性が格段に向上するのである。

発明者らは、さらに、塗装密着性という観点からも鋭意検討を行った。その結果、熱延後に酸洗により脱スケールを行った鋼板では、著しく粒界侵食が起きていると粘性の大きな塗料の濡れ性不足が原因となり、粒界侵食部に塗料が十分に流れ込まないために鋼板と塗料の密着性が低下することを見出した。上述のような脱クロム層が存在する部分では、粒界でのクロム量の低下が、特に起こりやすいため、粒界侵食が起こりやすい。塗装密着性が低下すると、塗膜と鋼板の間に隙間構造ができやすくなり、塗装後の耐食性が低下する。

これらの知見を基に、塗装密着性と塗装後の耐食性を両立する条件を検討した。表 1 および図 1 は、実機で製造した 9%Cr 鋼熱延板を用いて、実験室にてショットブラストおよび硫酸、フッ酸－硝酸酸洗による脱スケールを行い、鋼板表面の除去量を変化させた場合の鋼板の耐食性と塗装後の耐食性を評価した結果の 1 例である。この結果から、本発明のように 6.0～10.0%Cr を含有する鋼では、脱スケール工程において鋼板の表面を 10 μ m 以上除去することにより、鋼板の耐食性が向上するのに加え、塗装密着性が改善され、塗装後の耐食性が向上することがわかる。また、(鋼板内部の Cr の濃度)－(鋼板表面の Cr の濃度)の Cr の濃度差を 1%以下とすることは、鋼板自身の表面の耐食性を改善するばかりでなく、以下に示すように粒界侵食による凹凸を減らすことを通じて、

塗装後の耐食性能を向上させる効果をもつ。鋼板除去量が、 $10\mu\text{m}$ 以上では、
(鋼板内部のCrの濃度) - (鋼板表面のCrの濃度) のCrの濃度差は、1%以下であり、この場合に塗装後の耐食性が良好であった。ここで鋼板内部のCr濃度とは、脱Cr層の影響のない、鋼板の板厚中央部近傍でのCr濃度であり、熱延板あるいは熱延焼鈍板の場合、鋼板表面から $200\mu\text{m}$ を超えて内部の部分でのCr濃度を指す。冷延焼鈍板の場合、板厚 t に対し、 $t/4$ 以上内部の部分でのCr濃度を指す。鋼板内部でのCr濃度は、EPMAやEDX、蛍光X線等を用いた分析法、固体発光分光分析法、あるいは化学的に溶解した後に高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission、以下、ICP法と称す)や滴定法による定量を行う等の方法により測定することができる。EPMA分析等により、局所的なCr濃度の測定を行う場合には、板厚中心部に存在する偏析部の影響が無いよう、測定部位を選択する必要がある。

図2は、鋼板表面除去量が $8\mu\text{m}$ および $40\mu\text{m}$ の場合の鋼板表面を走査電子顕微鏡観察した結果を示す。表面除去量が $8\mu\text{m}$ の例では、結晶粒界が優先的に深く侵食されているのがわかる。一方、鋼板表面を $40\mu\text{m}$ 除去した場合には、顕著な粒界侵食は認められなかった。

図3は、グロー放電分光分析 (GDS) により、鋼板表面から板厚方向へのFeおよびCrの濃度プロファイルを測定した結果である。鋼板表面除去量が $8\mu\text{m}$ の鋼板では、鋼板の表面近傍に脱クロム層が残存しているのに対し、鋼板表面の除去量を $40\mu\text{m}$ とした場合には脱クロム層は観察されなかった。これらの鋼板について電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いてCr濃度を測定したところ、 $8\mu\text{m}$ 除去材では鋼板の表面のCr濃度が鋼板内部のCrの濃度 (鋼板表面を $500\mu\text{m}$ 除去した後、ICP法により定量した値: 9mass%) に比べて2.5mass%低下していたのに対し、 $40\mu\text{m}$ 除去材では、鋼板の表面のCr濃

度は鋼板内部のCrの濃度に、ほぼ一致した。また、鋼板表面の白色度についてJIS Z 8715に準拠した測定を行った結果、8 μ m除去材の白色度指数は約62だったのに対し、40 μ m除去材では68であった。種々の熱延鋼板について白色度を調べた結果、白色度指数が概ね65以上となると、顕著な粒界侵食がなくなり、鋼板の塗装耐食性も改善されることが明らかになった。なお白色度の測定には、ミノルタカメラ社製、CM-1000型分光測色計を用いた。

このように、鋼板表面の除去量が10 μ mに満たないと、内部酸化層3や脱クロム層4が完全に除去されず、十分な耐食性が得られないうえ、粒界侵食が大きく塗装密着性が低下し、塗装後の耐食性も低下したものと考えられる。なお、200 μ mを超えて鋼板の表面を除去すると、脱スケールによるロスが大きくなり、コストが上昇するうえ、酸洗槽中に生成したいわゆるスマット (smut) が鋼板表面に付着して耐食性を損ねたり、鋼板の外観を損ねるといった問題が生じる場合がある。より好ましい鋼板表面の除去量は、15 μ m以上、さらに望ましくは、20 μ m以上である。

以上示したような詳細な検討を基に、Cr鋼の鋼板表面の除去に伴う鋼板表面性状の制御と、内部酸化層3や脱クロム層4の除去による、塗装後の耐食性向上が本発明の重要な骨子であり、同様の詳細な検討により、鋼板の表面を10 μ m以上、より好ましくは15 μ m以上、さらに望ましくは、20 μ m以上除去し、かつその鋼板の表面のCr濃度を(鋼板内部のCrの濃度-1mass%)以上とすることにより、塗装耐食性が著しく改善することを見出したものである。

なお、表1での鋼板の耐食性は、JIS Z 2371に準じて4時間の塩水噴霧試験を行った後の錆面積率により評価し、錆面積率が20%以下であるものを良好とした。また、塗装後の耐食性は、表面に目標乾燥膜厚50 μ mのアクリル樹脂塗装を施し、その上からクロスカットを入れたサンプルについて、JIS

Z 2371 に準じて 1000 時間の塩水噴霧試験を行い、サンプル下部に錆だまりが生じるような顕著な流れ錆が生なかった場合を良好とした。また、鋼板表面除去量の測定は、具体的には、ショットブラストにより、機械的にスケールを除去した後の重量と寸法、および酸洗を行った後の重量を測定し、これらの重量差をサンプルの表面積で除して、鋼板の除去量 (g/m^2) を計算した後、鋼板の密度 ($7.8 \text{ g}/\text{cm}^3$) を用いて鋼板の除去厚さ (μm) を求めた。

本発明での熱延板の脱スケール法は特に限定されない。一般に知られている、ショットブラストやブラシ、あるいは小径ロール等を利用した機械的な除去方法、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、硝酸+フッ酸、あるいは塩化第二鉄等を用いた化学的な除去方法など、公知の方法を用いることができる。

(17) 脱スケール後の工程

この脱スケール後の鋼板を本発明鋼とすることができる。また、前記脱スケール後の鋼板を所定の板厚まで冷間圧延した後、焼鈍・酸洗した鋼板を本発明鋼とすることもできる。冷延焼鈍板では、表面は十分に平滑であるため、上述のような塗装密着性不良に伴う耐食性の低下はないものと考えられるが、熱延板での脱スケールが不十分だと冷延焼鈍後にも十分な耐食性を得ることができない。熱延板の脱スケール処理により、スケール直下の内部酸化層 3 ならびに脱クロム層 4 を完全に除去した本発明鋼では、冷延焼鈍後の鋼板においても十分な耐食性を得ることができる。冷間圧延での圧下量は、30%以上であることが好ましい。冷延後の鋼板は、軟質化の目的で焼鈍することが好ましく、この際の焼鈍条件は 600℃以上とするのが好ましい。冷延焼鈍後の鋼板は、酸洗またはこれに準じる処理を行った後、JIS G 4305 に規定された種々の表面仕上とすることができる。塗装後の耐食性を考慮した場合、No. 2B 仕上とするのが好ましい。

(18) 塗装方法

塗装は、吹き付け塗り・はけ塗りなどで行い、塗料には、アクリル樹脂塗料、フタル酸樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料などをはじめ、JIS K 5500に記載されている種々の塗料を使用することができる。塗装前に初期錆防止のための各種プライマーを塗装してもよい。必要に応じて各種さび止め塗料や樹脂塗料を用いた下塗り塗装や中塗り塗装を施してもよい。なお、本発明鋼は鋼材自身が普通鋼に比べ高い耐食性を有する上、鋼板表面と上塗り塗料の密着性にも優れるため、プライマー塗装や下塗り・中塗り塗装を省略することも可能であり、粘度の高い上塗り塗料を直接鋼板に塗装することも可能である。冷凍コンテナとしての使用を考えた場合には、十分な耐食性を得るために塗膜の厚さを $10\mu\text{m}$ 以上とする必要がある。住宅構造物材として使用する場合は、特に、高い耐食性を必要としない部材など、使用される用途によっては塗装を施さなくてもよい。

(19) 本発明鋼の機械的性質の目標

構造用鋼材として使用するにあたっては、靱性の指標となるシャルピー衝撃値の値は、 -25°C で 50 J/cm^2 以上が必要である。特に冷凍コンテナ材としての使用や、寒冷地住宅用途での使用を考えた場合、 -25°C で 80 J/cm^2 以上が望ましい。引張試験での伸びの値は大きいほど望ましいが、各種形状への加工が可能であるためには30%以上が必要である。また、降伏比は、加工の難易や住宅に用いた場合の耐震性能の指標となる値で、低いほど望ましいが、構造物材としては80%以下である必要があり、より好ましい範囲は75%以下である。

(20) 本発明鋼の塗装後の耐食性の目標

冷凍コンテナ用鋼材は、ほとんどの場合、耐食性の向上や特に意匠性の観点から表面に種々の塗装を施される。このため、塗装後の耐食性が重要となる。

本発明者らは、実際に使用された鋼材の塗装後の耐食性と塩水噴霧による促進試験の結果の詳細な比較検討を行った結果、塗装後クロスカットを入れた試験片の塩水噴霧試験において1000時間顕著な流れ錆が生じない場合に、実際の使用においても十分な耐食性を有するという結論を得た。この基準をもとに、塗装後の耐食性の評価を行うものとした。

実施例

鋼原料を真空溶解により表2に示す化学組成に溶製・造塊して50kg鋼塊を製造し、1200℃に加熱して1時間保持後、熱間圧延して4mm厚の熱延板とした。これら熱延板の半数には、650℃×10時間の均一化焼鈍（熱延板焼鈍）を行った。熱延ままの鋼板と熱延板焼鈍した鋼板に、ショットブラストとこれに次ぐフッ酸-硝酸の混合酸酸洗による脱スケールを施して、鋼板表面を約15μm除去した熱延鋼板とした。なお、鋼板表面の除去量は、ショットブラストにより、機械的にスケールを除去した後の重量と寸法、および酸洗を行った後の重量を測定し、これらの重量差をサンプルの表面積で除して、鋼板の除去量（g/m²）を計算した後、鋼板の密度（7.8g/cm³）を用いて鋼板の除去厚さ（μm）を求めた。なお、酸洗には、温度を40～60℃とした1～2mass%フッ酸-13～15mass%硝酸溶液を用い、30秒ごと取出して洗浄後の重量を測ることを繰り返すことで、所望の鋼板表面除去量とした。

No.1鋼については、鋼板表面の除去量を変化させたサンプルも比較のため準備した。これらについて、鋼板表面のCr濃度を、鋼板表面をEPMA分析することにより求めた。EPMAでの加速電圧は15kVとした。この条件での情報は、概ね鋼板表面～0.5μm深さの範囲の濃度を反映しているものと考えられる。No.1鋼の鋼板内部のCr濃度については、鋼板表面を500μm除去した後、ICP法による定量分析を行った結果9.1mass%であった。鋼板表面の除去量が、5μmと8μmの場合の鋼板

表面のCr濃度は、それぞれ5.1mass%、6.6mass%であったが、鋼板表面の除去量が、15 μ mの場合の鋼板表面のCr濃度は、8.3mass%で、(鋼板内部のCrの濃度—1)%以上であった。他の鋼板について、同様のCr濃度測定を行った結果を表3に示す。鋼板表面除去量が、15 μ mの場合の鋼板表面のCr濃度は、いずれも(鋼板内部のCrの濃度—1)%以上であった。

これら熱延鋼板製品から、板厚 \times 50 \times 100(mm)の板を切出し、表面に吹付け塗装により目標乾燥膜厚50 μ mのアクリルシリコン樹脂系塗料(関西ペイント社製、シリコテクトAC上塗り、SILICOTECT AC TOP COAT)による塗装を施し、その上からX状にクロスカットを入れたサンプルについて、JIS Z 2371に準じて1000時間の塩水噴霧試験(5%NaCl、35 $^{\circ}$ C、pH 6.5 \sim 7.2)を行い、サンプル下部に錆だまりが生じるような顕著な流れ錆が生じるまでの時間を測定した。なお、塗料の乾燥膜厚は、磁気法を用いた電磁式膜厚計および顕微鏡法により塗膜の断面を確認した。乾燥膜厚は、ほぼ50 μ mであった。また、鋼板の両表面を0.75mm研削することにより板厚2.5mmにし圧延方向に直角に2mmVノッチを入れたJIS Z 2202に準じたサブサイズのシャルピー衝撃試験片を採取し、JIS Z 2242に準じて-25 $^{\circ}$ Cにおけるシャルピー衝撃値(J/cm²)を測定した。その結果を表3に示す。2mm以下以下の冷延鋼板のシャルピー衝撃値は通常の方法では測定できないが、一般に鋼板の板厚が薄くなると靱性値は大きくなり(例えば、溶接学会誌Vol. 61(1992)、No. 8、p. 636 参照)、また組織的にも冷延鋼板の方が熱延鋼板よりもシャルピー衝撃値にとって有利であるため、冷延鋼板の-25 $^{\circ}$ Cにおけるシャルピー衝撃値は、熱延鋼板での値と同等か、それ以上になる。従って、板厚の厚い熱延鋼板のシャルピー衝撃値が十分な値を示せば、これを素材として製造された板厚

の薄い冷延鋼板のシャルピー衝撃値も十分な値となる。実際に、No. 2 鋼の熱延板焼鈍を施さなかった鋼を用いて 0.7 mm 厚の冷延・焼鈍板を作成し、0.7 mm 厚さのままの 2 mm V ノッチシャルピー試験片を作成し、小型 ($10\text{ kgf} = 98\text{ N}$) のシャルピー試験機を用いて -25°C の吸収エネルギーを測定した結果、 150 J/cm^2 という良好な結果を得た。

さらに上記の熱延・酸洗鋼板をそれぞれ 0.7 mm 厚に冷間圧延した後、 $750^{\circ}\text{C} \times 1$ 分の焼鈍に次いで中性塩電解 - 硝酸電解による脱スケールを施して冷延鋼板製品とした。中性塩電解条件は、液温を $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ にした $20\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中で、電気量 $100 \sim 200\text{ C/dm}^2$ の条件とした。また硝酸電解条件は、液温を $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ とした $10\% \text{HNO}_3$ 溶液中で、電気量 $20 \sim 40\text{ C/dm}^2$ の条件とした。

これら冷延鋼板製品から、圧延方向に JIS13B 号引張試験片を採取し、JIS Z 2241 に準じて引張試験を行い、伸びと降伏比を測定した。さらに、板厚 $\times 50 \times 100$ (mm) の板を切出し、表面に吹付け塗装により目標乾燥膜厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ のアクリルシリコン樹脂系塗料 (関西ペイント社製、シリコテクト AC 上塗り、SILICOTECT AC TOP COAT) による塗装を施し、その上から X 状にクロスカットを入れたサンプルについて、JIS Z 2371 に準じて 1000 時間の塩水噴霧試験 ($5\% \text{NaCl}$ 、 35°C 、 $\text{pH} 6.5 \sim 7.2$) を行い、サンプル下部に錆だまりが生じるような顕著な流れ錆が生じるまでの時間を測定した。なお、塗料の乾燥膜厚は、磁気法を用いた電磁式膜厚計および顕微鏡法により塗膜の断面を確認した。ほぼ $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。これらの測定結果を表 3 に示す。

表 3 より、本発明例である鋼 1～10 および鋼 18～19 は、熱延板焼鈍の有無にか

かわらず、靱性（シャルピー衝撃値）が 50 J/cm^2 以上あり、かつ伸びが 33% 以上、さらに降伏比が 75% 以下になっている。また、1000 時間の塩水噴霧試験で流れ錆発生のない良好な耐食性を示した。一方、鋼組成が本発明範囲外になる比較例の鋼 11～17 は、熱延板焼鈍の有無にも関わらず、いずれも、靱性、伸び、降伏比、耐食性の少なくともいずれかが良好なレベルに達していなかった。

なお、いくつかの成分鋼について、大量生産設備を用いた実機製造を行い、本発明の効果が得られることを確認した。

表1

| 鋼板表面除去量 (μm) | 鋼板の耐食性 | 塗装後の耐食性 | 鋼板内部のCr濃度-鋼板表面のCr濃度(mass%) |
|------------------------------|--------|---------|----------------------------|
| 5 | 不良 | 不良 | 4.0 |
| 8 | 不良 | 不良 | 25 |
| 10 | 良好 | 良好 | 1.0 |
| 14 | 良好 | 良好 | 0.8 |
| 20 | 良好 | 良好 | 0.4 |
| 40 | 良好 | 良好 | 0.0 |
| 80 | 良好 | 良好 | 0.0 |
| 110 | 良好 | 良好 | 0.0 |

表 2

| 鋼符号 | C | N | Si | Mn | P | S | Al | Cr | Cu | Ni | Mo | Nb | V | 備考 |
|-----|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|
| 1 | 0.005 | 0.014 | 0.21 | 0.33 | 0.02 | 0.004 | 0.010 | 9.1 | - | - | - | - | - | 本発明例 |
| 2 | 0.007 | 0.005 | 0.22 | 0.25 | 0.03 | 0.006 | 0.020 | 9.5 | - | - | - | - | - | 本発明例 |
| 3 | 0.011 | 0.008 | 0.30 | 0.10 | 0.02 | 0.003 | 0.010 | 8.8 | - | - | - | - | - | 本発明例 |
| 4 | 0.013 | 0.005 | 0.35 | 0.31 | 0.03 | 0.005 | 0.005 | 8.7 | - | - | - | - | - | 本発明例 |
| 5 | 0.005 | 0.006 | 0.26 | 0.27 | 0.03 | 0.002 | 0.020 | 9.2 | - | - | - | - | - | 本発明例 |
| 6 | 0.005 | 0.007 | 0.25 | 0.35 | 0.02 | 0.004 | 0.010 | 9.1 | - | - | - | - | - | 本発明例 |
| 7 | 0.006 | 0.005 | 0.23 | 0.32 | 0.02 | 0.004 | 0.010 | 9.3 | 0.55 | - | - | - | - | 本発明例 |
| 8 | 0.008 | 0.003 | 0.22 | 0.26 | 0.02 | 0.005 | 0.020 | 8.5 | - | 0.48 | - | - | - | 本発明例 |
| 9 | 0.003 | 0.012 | 0.40 | 0.23 | 0.03 | 0.008 | 0.020 | 6.5 | - | - | 0.51 | - | - | 本発明例 |
| 10 | 0.005 | 0.015 | 0.10 | 0.40 | 0.03 | 0.006 | 0.010 | 8.1 | 0.25 | 0.18 | 0.22 | - | - | 本発明例 |
| 11 | 0.013 | 0.008 | 0.28 | 0.36 | 0.03 | 0.006 | 0.020 | 0.1 | - | - | - | - | - | 比較例 |
| 12 | 0.009 | 0.005 | 0.21 | 0.23 | 0.02 | 0.003 | 0.030 | 4.2 | - | - | - | - | - | 比較例 |
| 13 | 0.007 | 0.007 | 0.32 | 0.36 | 0.03 | 0.005 | 0.010 | 11.4 | - | - | - | - | - | 比較例 |
| 14 | 0.012 | 0.009 | 0.38 | 0.35 | 0.02 | 0.009 | 0.010 | 13.5 | - | - | - | - | - | 比較例 |
| 15 | 0.052 | 0.007 | 0.24 | 0.21 | 0.03 | 0.004 | 0.020 | 9.2 | - | - | - | - | - | 比較例 |
| 16 | 0.006 | 0.061 | 0.25 | 0.28 | 0.03 | 0.003 | 0.020 | 8.9 | - | - | - | - | - | 比較例 |
| 17 | 0.033 | 0.031 | 0.22 | 0.31 | 0.02 | 0.005 | 0.010 | 9.1 | - | - | - | - | - | 比較例 |
| 18 | 0.005 | 0.006 | 0.28 | 0.22 | 0.03 | 0.005 | 0.012 | 9.4 | - | - | - | 0.043 | - | 本発明例 |
| 19 | 0.007 | 0.006 | 0.32 | 0.18 | 0.03 | 0.004 | 0.020 | 9.3 | 0.15 | 0.18 | - | 0.060 | 0.05 | 本発明例 |

表 3

| 鋼 符号 | 熱延板 (熱延焼鈍板) の特性 | | | | | 冷延焼鈍板の特性 | | | | |
|---------|-----------------|------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|--|-----------|------------|-----------------|------|
| | 熱延板焼鈍の有無 | 鋼板表面除去量 (μm) | 鋼板表面のCr濃度 (mass%) | 鋼板内部のCr濃度 (mass%) | 流れ焼鈍発生時間 (h) | シャルピ-衝撃値 (J/cm^2) | 伸び (%) | 降伏比 (%) | 流れ焼鈍発生時間 (h) | 備考 |
| 1 | 有 | 15 | 8.2 | 9.1 | >1000 | 90 | 35 | 65 | >1000 | 本発明例 |
| 2 | 有 | 15 | 8.7 | 9.5 | >1000 | 120 | 36 | 63 | >1000 | 本発明例 |
| 3 | 有 | 15 | 8.0 | 8.8 | >1000 | 100 | 35 | 68 | >1000 | 本発明例 |
| 4 | 有 | 15 | 7.8 | 8.7 | >1000 | 100 | 35 | 70 | >1000 | 本発明例 |
| 5 | 有 | 15 | 8.3 | 9.2 | >1000 | 110 | 37 | 65 | >1000 | 本発明例 |
| 6 | 有 | 15 | 8.3 | 9.1 | >1000 | 120 | 37 | 66 | >1000 | 本発明例 |
| 7 | 有 | 15 | 8.5 | 9.3 | >1000 | 100 | 38 | 62 | >1000 | 本発明例 |
| 8 | 有 | 15 | 7.7 | 8.5 | >1000 | 130 | 36 | 65 | >1000 | 本発明例 |
| 9 | 有 | 15 | 6.0 | 6.5 | >1000 | 90 | 35 | 70 | >1000 | 本発明例 |
| 10 | 有 | 15 | 7.3 | 8.1 | >1000 | 80 | 35 | 68 | >1000 | 本発明例 |
| 11 | 有 | 15 | <0.1 | 0.1 | 80 | 130 | 40 | 62 | 100 | 比較例 |
| 12 | 有 | 15 | 3.8 | 4.2 | 350 | 130 | 39 | 63 | 400 | 比較例 |
| 13 | 有 | 15 | 11.0 | 11.4 | >1000 | 30 | 30 | 77 | >1000 | 比較例 |
| 14 | 有 | 15 | 13.3 | 13.5 | >1000 | 20 | 29 | 80 | >1000 | 比較例 |
| 15 | 有 | 15 | 8.4 | 9.2 | >1000 | 20 | 29 | 78 | >1000 | 比較例 |
| 16 | 有 | 15 | 8.0 | 8.9 | >1000 | 20 | 30 | 76 | >1000 | 比較例 |
| 17 | 有 | 15 | 8.2 | 9.1 | >1000 | 30 | 30 | 77 | >1000 | 比較例 |
| 1 | 無 | 15 | 8.3 | 9.1 | >1000 | 90 | 34 | 66 | >1000 | 本発明例 |
| 1 | 無 | 5 | 5.1 | 9.1 | 300 | 90 | 34 | 66 | 400 | 比較例 |
| 1 | 無 | 8 | 6.6 | 9.1 | 500 | 90 | 34 | 66 | 600 | 比較例 |

表 3 (続き)

| 鋼 符号 | 熱延焼鈍 の有無 | 鋼板表面 除去量 (μm) | 熱延板 (熱延焼鈍板) の特性 | | | | 冷延焼鈍板の特性 | | | |
|---------|-------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|--|-----------|------------|-----------------|------|
| | | | 鋼板表面の Cr 濃度 (mass%) | 鋼板内部の Cr 濃度 (mass%) | 流れ錆発生 時間 (h) | シャルピー 値 (J/cm^2) | 伸び (%) | 降伏比 (%) | 流れ錆発生 時間 (h) | 備考 |
| 2 | 無 | 15 | 9.1 | 9.5 | >1000 | 110 | 36 | 63 | >1000 | 本発明例 |
| 3 | 無 | 15 | 8.1 | 8.8 | >1000 | 90 | 35 | 70 | >1000 | 本発明例 |
| 4 | 無 | 15 | 8.0 | 8.7 | >1000 | 100 | 34 | 71 | >1000 | 本発明例 |
| 5 | 無 | 15 | 8.4 | 9.2 | >1000 | 100 | 35 | 67 | >1000 | 本発明例 |
| 6 | 無 | 15 | 8.5 | 9.1 | >1000 | 100 | 37 | 68 | >1000 | 本発明例 |
| 7 | 無 | 15 | 8.8 | 9.3 | >1000 | 100 | 38 | 64 | >1000 | 本発明例 |
| 8 | 無 | 15 | 7.9 | 8.5 | >1000 | 90 | 35 | 70 | >1000 | 本発明例 |
| 9 | 無 | 15 | 6.1 | 6.5 | >1000 | 80 | 34 | 70 | >1000 | 本発明例 |
| 10 | 無 | 15 | 7.5 | 8.1 | >1000 | 80 | 34 | 69 | >1000 | 本発明例 |
| 11 | 無 | 15 | <0.1 | 0.1 | 40 | 130 | 39 | 65 | 50 | 比較例 |
| 12 | 無 | 15 | 4.0 | 4.2 | 300 | 120 | 38 | 65 | 300 | 比較例 |
| 13 | 無 | 15 | 11.3 | 11.4 | >1000 | 20 | 27 | 82 | >1000 | 比較例 |
| 14 | 無 | 15 | 13.5 | 13.5 | >1000 | 10 | 26 | 85 | >1000 | 比較例 |
| 15 | 無 | 15 | 8.5 | 9.2 | >1000 | 10 | 28 | 82 | >1000 | 比較例 |
| 16 | 無 | 15 | 8.2 | 8.9 | >1000 | 10 | 28 | 81 | >1000 | 比較例 |
| 17 | 無 | 15 | 8.5 | 9.1 | >1000 | 20 | 27 | 81 | >1000 | 比較例 |
| 18 | 有 | 15 | 8.7 | 9.4 | >1000 | 210 | 40 | 62 | >1000 | 本発明例 |
| 19 | 有 | 15 | 8.6 | 9.3 | >1000 | 210 | 38 | 63 | >1000 | 本発明例 |
| 18 | 無 | 15 | 9.0 | 9.4 | >1000 | 200 | 38 | 63 | >1000 | 本発明例 |
| 19 | 無 | 15 | 9.0 | 9.3 | >1000 | 200 | 38 | 64 | >1000 | 本発明例 |

産業上の利用可能性

本発明鋼は、比較的安価であることも大きな利点である。本発明鋼はSUS304や11%Crステンレス鋼に比べて低Cr—低C—低Nとしたことにより、熱延板焼鈍を省略することが可能であり、熱延板焼鈍の省略により、一層のコストダウンが達成される。また、本発明鋼の優れた機械的性質と低コスト性を生かし、住宅構造材をはじめとした各種構造材用途への適用も可能であり、特に寒冷地での使用に対して十分な性能を発揮する。

本発明によれば、特に、冷凍コンテナ材として十分な低温靱性、耐衝撃性、耐食性を有し、しかもステンレス鋼よりも安価である冷凍コンテナ用Cr鋼が供給可能になるという優れた効果を奏する。

請求の範囲

1. mass%で、
C : 0.002~0.02%、
N : 0.002~0.02%、
Si : 0.05~1.0%、
Mn : 0.05~1.0%、
P : 0.04%以下、
S : 0.02%以下、
Al : 0.001~0.1%、
Cr : 6.0~10.0%

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、鋼板表面のCr濃度が、鋼板内部のCrの濃度-1%以上である構造用Cr鋼。

2. 請求項1において、さらに、mass%で、Cu : 0.1~1.0%を含有する構造用Cr鋼。

3. 請求項1または、請求項2において、さらに、mass%で、
Ni : 0.1~1.0%、
Mo : 0.1~1.0%

のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する構造用Cr鋼。

4. 請求項1~3の任意の請求項において、さらにmass%で、
Nb : 0.005~0.10%、
V : 0.005~0.20%

のうちから選ばれた1種または2種を含有する構造用Cr鋼。

5. mass %で、
C : 0.002 ~ 0.02 %、
N : 0.002 ~ 0.02 %、
Si : 0.05 ~ 1.0 %、
Mn : 0.05 ~ 1.0 %、
P : 0.04 %以下、
S : 0.02 %以下、
Al : 0.001 ~ 0.1 %、
Cr : 6.0 ~ 10.0 %

を含有し、残部 Fe および不可避免の不純物からなる鋼素材を、再加熱後熱間圧延により鋼帯とし、次いで脱スケール処理を行う熱延鋼板の製造工程において、脱スケール処理により鋼板表面を 10 ~ 200 μ m 除去する構造用 Cr 鋼熱延鋼板の製造方法。

6. 請求項 5 において、前記脱スケール処理を行った後、冷間圧延、冷延板焼鈍および、酸洗する構造用 Cr 鋼冷延鋼板の製造方法。

7. 請求項 5 または 6 において、前記鋼素材がさらに、
Cu : 0.1 ~ 1.0 % を含有する構造用 Cr 鋼板の製造方法。

8. 請求項 5 または 6 において、前記鋼素材がさらに、
Ni : 0.1 ~ 1.0 %、
Mo : 0.1 ~ 1.0 %
のうちから選ばれた 1 種または 2 種以上を含有する構造用 Cr 鋼板の製造方法。

9. 請求項5または6において、前記鋼素材がさらに、

Nb : 0.005 ~ 0.10%、

V : 0.005 ~ 0.20%

のうちから選ばれた1種または2種を含有する構造用Cr鋼板の製造方法。

10. 請求項1 ~ 4の任意の請求項において、前記鋼が、冷凍コンテナ用である構造用Cr鋼。

11. 請求項5または、請求項7 ~ 9の任意の請求項において、前記構造用Cr鋼板が、冷凍コンテナ骨材用である構造用Cr鋼熱延鋼板の製造方法。

12. 請求項6または、請求項7 ~ 9の任意の請求項において、前記構造用Cr鋼板が、冷凍コンテナ外張材用である構造用Cr鋼冷延鋼板の製造方法。

13. 請求項10において、前記Cr鋼板を用い、成形および溶接により加工し、さらに、その鋼板表面に乾燥膜厚が、10 μ m以上の塗膜を有した冷凍コンテナ。

14. 請求項11または12において、前記製造方法により製造した前記Cr鋼板を用い、成形加工および溶接により成形加工し、さらにその鋼板表面に乾燥膜厚が、10 μ m以上の塗膜を有した塗装を行うことを特徴とする冷凍コンテナ。

15. 請求項1 ~ 4の任意の請求項において、前記構造用Cr鋼が、土木・建築構造用である構造用Cr鋼。

16. 請求項5または請求項7～9の任意の請求項に記載された構造用C r 鋼が、土木・建築構造用である構造用C r 鋼熱延鋼板の製造方法。

17. 請求項6または請求項7～9の任意の請求項に記載された構造用C r 鋼が、土木・建築構造用である構造用C r 鋼冷延鋼板の製造方法。

図 1

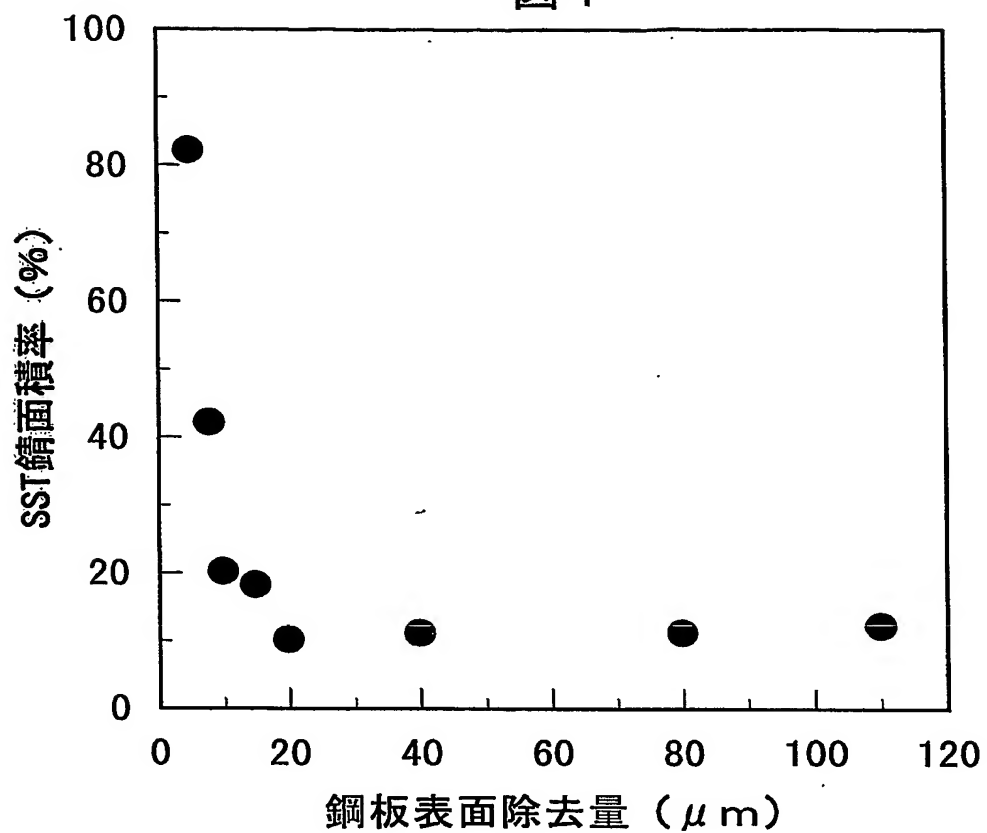


図 2 A

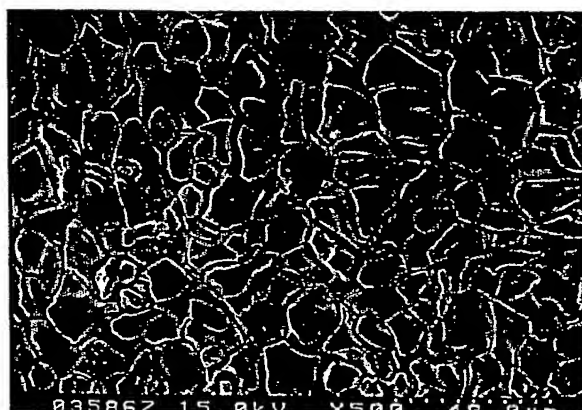
50 μm 鋼板表面除去量 8 μm

図 2 B

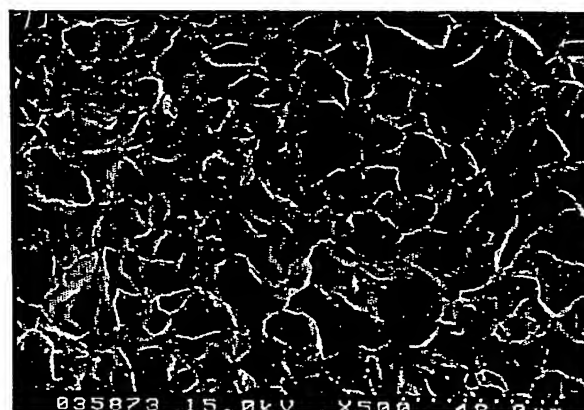
50 μm 鋼板表面除去量 40 μm

図 3 A

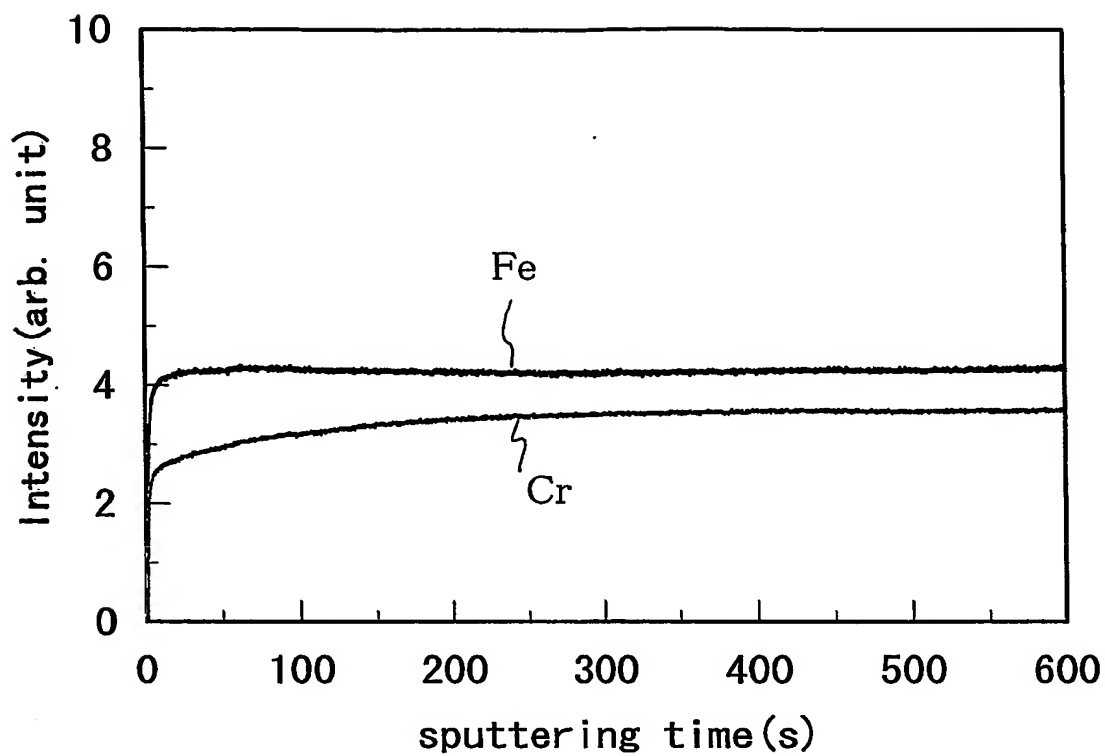


図 3 B

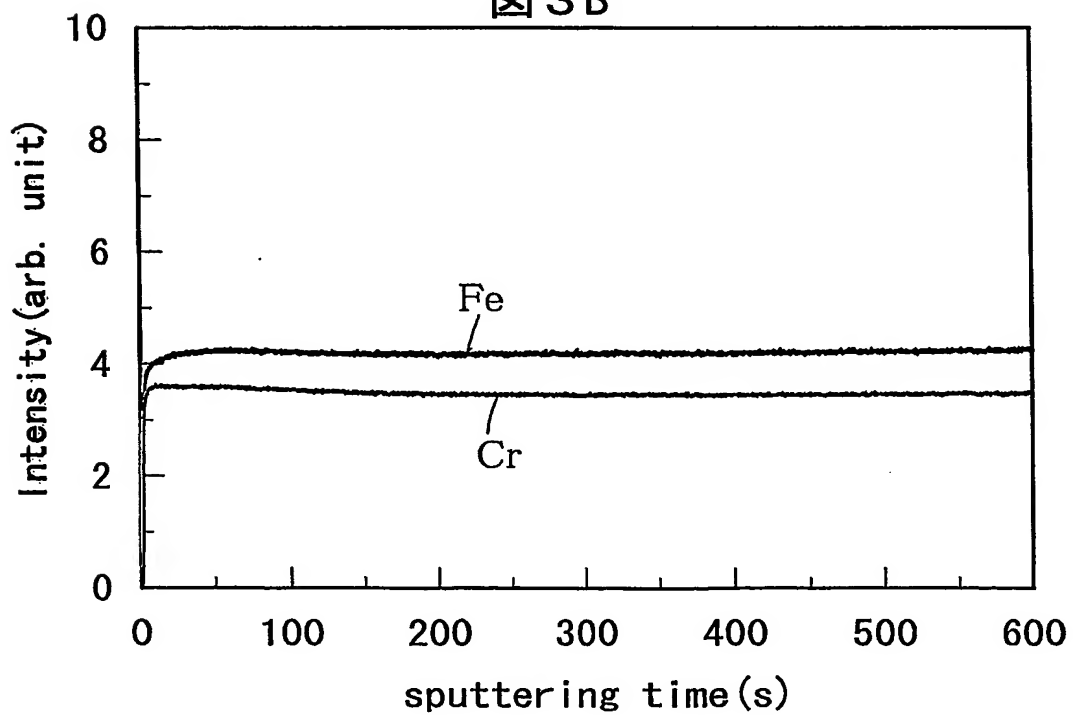
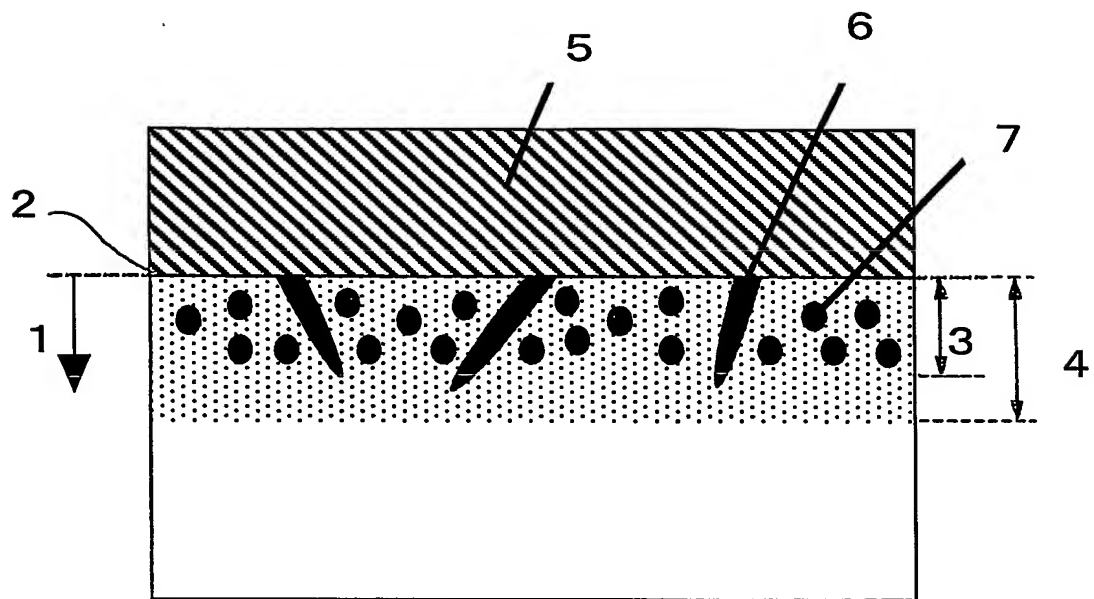


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, 38/18, 38/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00, 38/18, 38/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2002-161312 A (NKK Corp.), 04 June, 2002 (04.06.02), Full text (Family: none) | 1-17 |
| A | JP 8-143959 A (Nippon Steel Corp.), 04 June, 1996 (04.06.96), Par. No. [0055] (Family: none) | 1-17 |
| A | JP 10-147848 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), Par. No. [0017] (Family: none) | 1-17 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2003 (18.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 38/00, 38/18, 38/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 38/00, 38/18, 38/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2002-161312 A (日本鋼管株式会社) 2002.06.04、全文 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP 8-143959 A (新日本製鐵株式会社) 1996.06.04、【0055】 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP 10-147848 A (日新製鋼株式会社) 1998.06.02、【0017】 (ファミリーなし) | 1-17 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4 K

3 2 3 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3435